

AP

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-200271  
 (43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.CI.

B01J 3/06  
 C01B 31/06  
 C30B 9/10  
 C30B 29/04  
 H01L 21/205

(21)Application number : 04-011117

(22)Date of filing : 24.01.1992

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

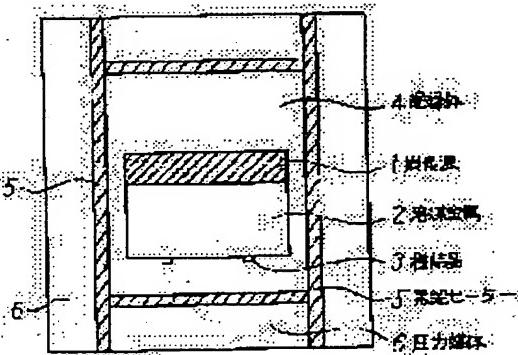
(72)Inventor : SUMIYA HITOSHI  
SATO SHUICHI

## (54) METHOD FOR GROWING IIb TYPE DIAMOND SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract

PURPOSE: To obtain a large single crystal wherein boron is uniformly distributed throughout IIb type diamond grown on a seed crystal, in a method for growing a diamond single crystal by a temp. difference method, by using IIb type diamond wherein boron is contained in a crystal as an isolated substitution type impurity as a carbon source.

CONSTITUTION: A carbon source 1 is arranged to a high temp. part and a seed crystal 3 of diamond is arranged to a low temp. part and a solvent 2 is arranged between the carbon source 1 and the seed crystal 3 to be held at temp. melting the solvent 2 or higher under pressure thermally stabilizing diamond or more to grow a new diamond crystal on the seed crystal 3. At this time, IIb type diamond wherein boron is contained in a crystal as an isolated substitution type impurity is used as the carbon source to grow a IIb type diamond crystal uniform in boron concn. distribution on the seed crystal 3 so as to become at least larger than IIb type diamond used as the carbon source. As a result, a large diamond single crystal excellent in semiconductor characteristics can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL  
 ED 636 851 893 US  
 MAR 17 2006

AP

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-200271

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 3/06	R	2102-4G		
C 01 B 31/06	A	7003-4G		
C 30 B 9/10		9151-4G		
29/04	U	7821-4G		
H 01 L 21/205		7454-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-11117

(22)出願日 平成4年(1992)1月24日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 佐藤 周一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

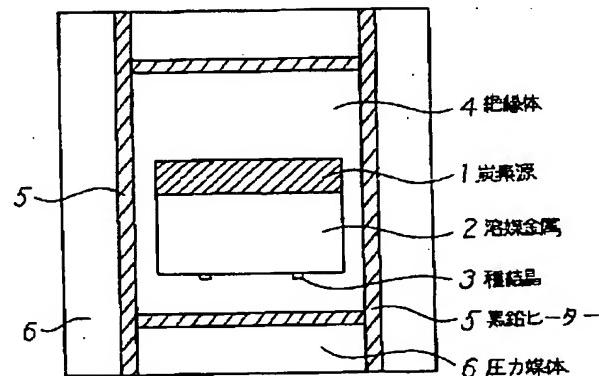
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 IIb型ダイヤモンド単結晶の育成方法

## (57)【要約】

【目的】 サーミスタやトランジスタなどに用いられる半導体特性を有する大型のIIb型ダイヤモンド単結晶の新規な育成方法を提供する。

【構成】 温度差法によりダイヤモンド単結晶を育成する方法において、炭素源としてホウ素を孤立置換型不純物として結晶内に含むIIb型ダイヤモンドを用いることを特徴とする。これにより種結晶上に育成されるIIb型ダイヤモンドはホウ素が均一に分布した大型単結晶であり、半導体特性の非常に優れたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高温部に炭素源、低温部にダイヤモンドの種結晶を配し、該炭素源と該種結晶の間に溶媒を配して、該溶媒が溶解する温度以上、ダイヤモンドが熱的に安定となる圧力以上の条件で保持し、該種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成する方法において、該炭素源としてホウ素を孤立置換型不純物として結晶内に含む $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドを用いて、該種結晶上に、少なくとも該炭素源に用いた $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドより大きく結晶内部のホウ素濃度分布が均一である $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド結晶を育成することを特徴とする上記方法。

【請求項2】 前記ダイヤモンド育成条件下でダイヤモンドが種結晶上に育成される際に、窒素および該炭素源の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド中のホウ素以外のホウ素が結晶内に取り込まれない状態で育成することを特徴とする請求項1記載の上記方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、サーミスタやトランジスタなどに用いられる半導体特性を有する大型の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド単結晶の育成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは、 $\text{Si}$ や $\text{GaAs}$ などの従来の半導体材料に比較してバンドギャップが大きく、また熱伝導率が高いため、作動温度域が広く、かつ放熱特性に優れた半導体デバイス、半導体基板が期待できる。ダイヤモンド合成時にホウ素(B)を添加することで、p型の半導体特性を示す $\text{IIb}$ 型と呼ばれる青色を呈するダイヤモンド結晶が合成できることが知られている。たとえば特公昭38-9552号公報には、高温高圧下で、触媒を用いて非ダイヤモンド炭素質物質をダイヤモンドに変換する際に、ホウ素もしくは炭化ホウ素、酸化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ化ニッケル、水素化ホウ素リチウムなどを添加することにより、導電性に優れた $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドを製造することを開示している。さらに、The Journal of Physical Chemistry, Vol. 75, No. 12, (1971) 1838には、温度差法により溶媒中に微量のホウ素を添加して育成された1カラット級の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドが示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の合成方法で得られる $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド結晶は、実際に半導体材料として使用することは不可能であった。その最大の理由は、結晶中のホウ素の分布がかなり不均一であり、電気的特性が、結晶の場所や方向により大きく異なるためである。ホウ素の分布が不均一となる理由はよく解っていないが、現象として、ダイヤモンド結晶成長中に、結晶中に取り込まれるホウ素の量が成長面によって大きく異なることが知られている。たとえば、ダイヤモンドの(111)面にはホウ素が取り込まれ易く、(10

0)面や(110)面、(113)面などの成長面には殆どホウ素は取り込まれない。また、合成条件によっては同一成長面内でもホウ素の濃度分布にかなりの濃淡が見られることもある。また、通常のダイヤモンド合成では、溶媒中の微量の窒素が、結晶成長中に置換型で取り込まれ、Ib型と呼ばれる黄色味を帯びた結晶(この場合の窒素のドナー準位は深く、半導体特性は示さない)となるが、この窒素の分布も、結晶内でかなり不均一である。このように窒素が結晶成長中に結晶内に取り込まれるような状態でホウ素を添加した場合は、結晶内のホウ素の濃度分布はより不均一なものとなり、また、ホウ素は窒素と共存することにより電気的に中和され、ダイヤモンド結晶の半導体特性はさらに不安定で不均一なものになる。以上のようなホウ素の濃度分布の不均一性は、結晶が大型になるにつれ顕著になり、また合成温度条件の微妙な変化の影響を受け易くなる。本発明は上記のような問題点を解決して、結晶内のホウ素の分布が均一で半導体特性の優れた $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド単結晶の育成方法を課題とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、高温部に炭素源、低温部にダイヤモンドの種結晶を配し、該炭素源と該種結晶の間に溶媒を配して、該溶媒が溶解する温度以上、ダイヤモンドが熱的に安定となる圧力以上の条件で保持し、該種結晶上に新たなダイヤモンド結晶を育成する方法において、該炭素源としてホウ素を孤立置換型不純物として結晶内に含む $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドを用いて、該種結晶上に、少なくとも該炭素源に用いた $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドより大きく結晶内部のホウ素濃度分布が均一である $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド結晶を育成することを特徴とする。また、前記ダイヤモンド育成条件下でダイヤモンドが種結晶上に育成される際に、窒素および該炭素源の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド中のホウ素以外のホウ素が結晶内に取り込まれない状態で育成することが特に好ましい。図1は本発明の試料室構成の一例を示す概略説明図であり、1は炭素源であって孤立置換型不純物としてホウ素を含有する $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドであり、2は溶媒、3はダイヤモンド種結晶、4は絶縁体、5は黒鉛ヒーター、6は圧力媒体を示す。

## 【0005】

【作用】 本発明者等は、窒素が結晶中に少しでも残留するとホウ素の分布や電気的特性にムラが生じることから、窒素を完全に除去した状態でホウ素を添加することを試み、さらにホウ素の添加方法を種々検討して、ホウ素を結晶中に均一に添加するのに有効な方法を探索した。その結果、温度差法によるダイヤモンド育成において、炭素源にホウ素を孤立置換型不純物として含む $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドを用いて、このダイヤモンド中のホウ素のみをドーパントとして育成結晶中に添加する方法をとると、ホウ素が均一に分布した大型の $\text{IIb}$ 型ダイヤモ

3

ド単結晶が安定して得られることを見い出した。孤立置換型でホウ素を結晶格子内に含むダイヤモンドを炭素源とすると、これが溶媒中に溶解しても、ホウ素元素はダイヤモンド結晶中で隣接している炭素元素とは完全に分離せずに、クラスター状態（注：溶媒中に溶け込んで液体となっても各炭素元素、ホウ素元素が微視的に原料のダイヤモンドの構造を保っている状態）で炭素元素とともに、溶媒中を拡散し、成長するダイヤモンド結晶上に組み込まれていくものと考えられ、そのため、ホウ素が凝集したり、成長面によってムラが生じたりせず、均一に育成結晶中に取り込まれていくものと考えられる。こうして育成された $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド結晶は1カラット級の大型結晶でも成長面や成長温度条件の違いによるホウ素の濃度の差がほとんどなく、従来のものに比べ、かなり安定した半導体特性を有することを確認し、本発明を完成した。

【0006】本発明において炭素源に用いるホウ素含有の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドとしては、通常の高圧高温合成法においては炭素源もしくは触媒（溶媒）中にホウ素を添加することにより、あるいはCVDなどの気相合成法においてはホウ素を含むガスを原料として用いることにより、ホウ素を所定量結晶中にドープして得られた $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドの粉末や粒状体あるいは多結晶体を所定の形状に成形、加工したもの、もしくは粒状や多結晶体状の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンドを粉碎した粉末を型押し成形あるいは高温高圧下で焼成した焼結体など、いずれの形態のものも使用することができる。但し、ホウ素はすべて孤立置換型不純物としてダイヤモンド結晶中に含まれている必要があり、それ以外の形態のホウ素不純物を含むものは好ましくない。本発明において炭素源として用いるダイヤモンド中のホウ素の含有量は1 ppm以上であることが好ましい。1 ppmより少ないと目的とする半導体特性を有するダイヤモンドを得ることが困難となる。また結晶中で凝集しないかぎりホウ素含有量に上限値はない。一般的にはホウ素含有量が1000 ppmを越えるダイヤモンドでは、部分的にホウ素が凝集し易くなるため好ましくない。また、炭素源ダイヤモンド中の孤立置換型以外のホウ素不純物の含有量は具体的には1 ppm以下であることが好ましい。

【0007】本発明においては、ダイヤモンド育成条件下でダイヤモンドが種結晶上に育成される際に、炭素源の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド中のホウ素以外のホウ素が結晶内に取り込まれない状態を実現するためには、前記のように炭素源としての $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド中の孤立置換型不純物としてのホウ素以外のホウ素不純物が実質的にならない状態にすることに加え、溶媒の中に不純物としてホウ素を殆ど含まないことが必要であり、溶媒中の不純物ホウ素の含有量が1 ppm以下であることが好ましい。溶媒中に1 ppmをこえるホウ素が含まれていると、そのホウ素が育成中のダイヤモンド結晶中に取り込まれるよう

になり、育成したダイヤモンド結晶中のホウ素の分布の不均一性が目立ち、電気的特性が結晶の場合や方向により違ったものとなり、半導体材料としては使用できなくなる。本発明の溶媒としては通常のダイヤモンド合成の触媒もしくは溶媒としてよく用いられる金属、たとえばFe, Co, Ni, Mn, Crなど、もしくはこれら金属からなる合金、のいずれをも用いることができる。

【0008】また、ダイヤモンド育成条件下でダイヤモンドが種結晶上に育成される際に、窒素が成長結晶内に取り込まれない状態を実現するためには、溶媒および炭素源に窒素不純物を含まないものを用いて、試料室全体を真空脱気して試料室内の窒素ガスを十分除去した状態でダイヤモンドを育成するか、あるいは溶媒中に窒素ゲッターを必要量添加しておく。窒素ゲッターとしては、たとえばAl, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Taなどの金属、もしくはこれらの元素の2種以上からなる合金など、窒素との反応性の高い物質でダイヤモンドの結晶成長を阻害しないものはすべて用いることができる。これら窒素ゲッターを用いる場合は育成ダイヤモンド結晶中に窒素が殆ど残留しない程度の十分な量を添加する必要がある。本発明者らの実験によれば、窒素ゲッターの添加量は溶媒に対し、1~5重量%が一般的であった。以上のような構成で、図1において炭素源（1）部と種結晶（3）部の間に、炭素源側が高温となるように適当な温度勾配をつけ、溶媒の融点以上の温度で、ダイヤモンドが熱的に安定な領域となるような高圧高温条件で、長時間保持することにより、1カラット級もしくはそれ以上の大型でなおかつホウ素が均一に分布した $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド単結晶を育成することができる。

【0009】

#### 【実施例】

##### 実施例1

炭素源として、孤立置換型不純物としてホウ素（B）を約5 ppm含む粒径約 $20\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド粉末を、直径20 mm、厚み5 mmに型押し成形したものを用いた。溶媒金属として高純度のFe-40Co合金（重量比でFe:Co=60:40、直径20 mm、厚み10 mm）を用い、これに窒素ゲッターとしてAlおよびTiをそれぞれ1.0重量%添加した。溶媒金属中のB含有量は化学分析（ICP発光分光分析）の結果0.1 ppm以下（検出限界）ではほとんど含まれていなかった。種結晶には直径約 $500\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド結晶3個を用いた。そして、図1に示す試料室構成で、炭素源と種結晶部に約30℃の温度差がつくように加熱ヒーター内にセットし、超高压発生装置を用いて、圧力5.5 Pa、温度1300℃で70時間保持し、ダイヤモンドの育成を行った。その結果、0.7~0.9カラットの薄く青色がかかった良質な $\text{IIb}$ 型ダイヤモンド単結晶が得られた。これらの結晶を中央部でレーザーでスラ

50 イスカットしたのち研磨し、結晶断面を観察すると、青

色の濃淡は殆ど見られなかった。また結晶内各所でのB含有量をSIMS(二次イオン質量分析)により分析した結果、B含有量の場所による違いは殆ど観察されず、いずれの場所でもB含有量は1.3ppmを示した。四探針法により測定した抵抗率は220Ω·cmで、場所および方向による違いは殆ど認められなかった。

#### 【0010】実施例2

炭素源として、孤立置換型不純物としてBを約25ppm含む $\text{II}b$ 型ダイヤモンド粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして、ダイヤモンドの育成を行った。その結果、0.7~0.9カラットの青色の良質な $\text{II}b$ 型のダイヤモンド単結晶が得られた。結晶断面の観察では、青色の濃淡は殆ど見られなかった。また結晶内各所でのB含有量をSIMSにより分析した結果、B含有量の場所による違いはほとんど観察されず、いずれの場所でもB含有量は7ppmを示した。四探針法により測定した抵抗率は80Ω·cmで、場所および方向による違いは殆ど認められなかった。

#### 【0011】実施例3

炭素源として、孤立置換型不純物としてBを約200ppm含む $\text{II}b$ 型ダイヤモンド粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして、ダイヤモンドの育成を行った。その結果、0.7~0.9カラットの深青色の良質な $\text{II}b$ 型のダイヤモンド単結晶が得られた。結晶断面の観察では、青色の濃淡は殆ど見られなかった。また結晶内各所でのB含有量をSIMSにより分析した結果、B含有量の場所による違いはほとんど観察されず、いずれの場所でもB含有量は48ppmを示した。四探針法により測定した抵抗率は20Ω·cmで、場所および方向による違いは殆ど認められなかった。

#### 【0012】比較例1

炭素源としてBを殆ど含まない(含有量0.1ppm以下【検出限界以下】)ダイヤモンド粉末を用いた以外は実施例1と同様にしてダイヤモンドの育成を行った。その結果、約0.8カラットの無色透明なダイヤモンド結晶( $\text{II}a$ 型)が得られた。ESRにより、得られたダイヤモンド結晶の窒素濃度を測定するといずれも0.1ppm以下であった。SIMSによる分析では、Bは殆ど検出されなかった。電気伝導性はほとんどなく、絶縁体であった。

#### 【0013】比較例2

炭素源としてBを殆ど含まない(含有量0.1ppm以下【検出限界以下】)ダイヤモンド粉末に0.1重量%のホウ素粉末を添加したものと用いた以外は実施例1

と同様にしてダイヤモンドの育成を行った。その結果、約0.7~0.9カラットの青色の $\text{II}b$ 型ダイヤモンド単結晶が得られたが、結晶の断面を観察すると、成長面によって、青色の濃度の違いが見られた。すなわち、(111)成長面はやや濃淡はあるものの一面青色を呈しておらず、(100)成長面は無色に近かった。各所でのB含有量をSIMSにより分析した結果、(111)成長面では0.9~1.5ppm、(100)成長面では約0.1ppmと成長面により大きく異なり、また同一成長面内でもバラツキが大きかった。四探針法により測定した抵抗率も200~10000Ω·cmと、結晶の場所によって大きく異なっていた。

#### 【0014】比較例3

溶媒金属として、Bを5ppm含むものを用いたこと以外は実施例1と同様にしてダイヤモンドの育成をおこなった。その結果、約0.7~0.9カラットの薄く青色がかかった $\text{II}b$ 型ダイヤモンド単結晶が得られた。結晶の断面を観察すると、成長面によって、青色の濃度の違いが見られた。すなわち、(111)成長面はやや濃淡はあるものの一面薄く青色を呈していたのに対し、(100)成長面とほとんど無色であった。各所でのB含有量をSIMSにより分析した結果、(111)成長面では0.2~0.3ppm、(100)成長面ではBは検出されなかった。また(111)成長面内でもB濃度のバラツキが大きかった。四探針法により抵抗率の測定を試みたが、結晶の場所による違いが大きく、場合によっては電気伝導性が見られなかった。

#### 【0015】

**【発明の効果】**以上説明したように、本発明によれば、ホウ素が均一に分散した大型の $\text{II}b$ 型ダイヤモンド結晶が得られる。本発明による合成ダイヤモンドは、サーミスタやトランジスタなどの半導体材料として利用することができます。

#### 【図面の簡単な説明】

**【図1】**本発明の一具体例であって、ダイヤモンド単結晶育成用の試料室構成の概略説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 炭素源
- 2 溶媒金属
- 3 種結晶
- 4 絶縁体
- 5 黒鉛ヒーター
- 6 圧力媒体

【図1】

